

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-027433
(43)Date of publication of application : 30.01.1992

(51)Int.CI. B01J 23/56

(21)Application number : 02-131102
(22)Date of filing : 21.05.1990

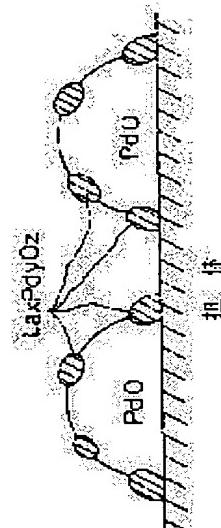
(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK
(72)Inventor : AKAMA HIROSHI
NITTA MASAHIRO

(54) HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION CATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To significantly improve heat resistance of the catalyst components at 800–1000° C in an oxidative atmosphere without losing activity and to obtain long life of the catalyst in a high temp. range by depositing multiple oxide of paradium and lanthanum on a refractory inorg. carrier.

CONSTITUTION: The high-temp. combustion catalyst is prepared by depositing paradium component on a refractory inorg. carrier. At the same time or after that, lanthanum compd. which produces lanthanum oxide by calcination is deposited on the carrier, and then calcined at 800–1000° C in an oxidative atmosphere. The surface of the high-temp. combustion catalyst of this invention consists of paradium oxide as the catalyst component covered or surrounded with multiple oxide of paradium and lanthanum (LaxPdyO_z , $\text{La}_2\text{Pd}_4\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Pd}_7\text{O}_7$). This structure stabilizes PdO and suppress movement and decomposition of PdO in a high temp. range. To obtain the heat resistance at high temp. of the catalyst, not only the presence of the multiple oxide above described is required but it is required that the catalyst component is in the form of PdO .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 4-27433

2. What is claimed is:

- (1) A catalyst for high temperature combustion comprising palladium oxide and a composite oxide of palladium and lanthanum deposited on a refractory inorganic carrier, wherein the atomic ratio of lanthanum to palladium in the catalyst is 0.01 to 0.4.
- (2) A production method of a catalyst for high temperature combustion comprising depositing a lanthanum compound proper for producing lanthanum oxide by firing on a refractory inorganic carrier at the time of depositing a palladium component or after deposition and firing the lanthanum compound at a temperature as high as 800 to 900°C in oxidizing atmosphere.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平4-27433

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 23/56

識別記号 庁内整理番号
301 M 8017-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高温用燃焼触媒およびその製造法

⑯ 特 願 平2-131102
⑰ 出 願 平2(1990)5月21日

⑱ 発明者 赤間 弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内
⑲ 発明者 新田 昌弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内
⑳ 出願人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉑ 代理人 弁理士 川北 武長

明細書

1. 発明の名称

高温用燃焼触媒およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 耐火性無機担体に、酸化パラジウムと、パラジウムおよびランタンの複合酸化物とを担持した触媒であって、該触媒中のパラジウムに対するランタンの原子比が0.01～0.4であることを特徴とする高温用燃焼触媒。
- (2) 耐火性無機担体に、パラジウム成分を担持する際または担持した後に、焼成により酸化ランタンを生成するランタン化合物を担持し、これを酸化雰囲気下800℃～900℃の高温で焼成することを特徴とする高温用燃焼触媒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は高温用燃焼触媒およびその製造法に係り、特に触媒の長寿命化および高活性化を図ることができる高温用燃焼触媒およびその製造法に関するもの。

【従来の技術】

従来、触媒燃焼法は、自動車排ガス中の一酸化炭素や炭化水素類の浄化、各種工場排ガス中のエステル、アルデヒド類等の有害成分の浄化、メタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)等の難燃性燃料の無炎燃焼などに幅広く用いられている。

上記触媒として、酸化アルミニウム(Al₂O₃)をベースとした耐火性無機担体に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の貴金属成分を担持した、いわゆる担持貴金属触媒が、高活性を有するため主流に用いられている。しかし、この触媒の耐熱性が不充分なため、その使用温度を制限または制御する必要があった。

触媒の耐熱性を向上させるためには、担体と触媒成分の双方の耐熱性を高めることが必要である。担体の耐熱性向上には、アルカリ土類元素または希土類元素化合物、特にバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)またはランタン(La)の添加が有効であることが知られている(特開昭62-28453号公報、特開昭61-245844

号公報、特開昭62-1454号公報、特開昭61-38627号公報、特開昭63-24418号公報、特開昭61-84636号公報；水上ら、日本化学会誌(No.9)、p.1542~1548(1988)；松田ら、触媒、29、p.293~298(1987)。一方、触媒成分の耐熱性向上のためには、マグネシウム(Mg)、Ba、ジルコニウム(Zr)、Laなどの化合物を添加する方法が提案されている(加藤ら、触媒、29、p.205(1987)；早田ら、触媒、31、p.116~119(1989)；赤間ら、第7回触媒燃焼に関するシンポジウム、p.8~11(1989))。しかし、これらの化合物の触媒成分に対する耐熱性向上の効果が、添加方法、添加量、後処理方法などによって大きく影響され、また触媒成分の耐熱性が向上しても触媒の活性が低下するという問題があった。

このように、高温域で使用すると急激な触媒成分の活性低下を生じるため、従来の触媒の使用条件では、酸化雰囲気中で800℃が限界であり、800~1000℃の雰囲気下で高活性を有し、

かつ長寿命を有する担持貴金属触媒はまだ実用化されていないというのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、酸化雰囲気下800~1000℃の温度域で長時間使用しても触媒の劣化が少なく、かつ高い触媒活性を有する高温用燃焼触媒およびその製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題に鑑み研究した結果、担持パラジウム触媒にランタンとパラジウムの複合酸化物(La_xPdO_y；またはLa_xPdO_y)が存在すると、酸化雰囲気下800~1000℃でも活性を損なうことなく触媒成分の耐熱性が著しく向上し、高温域における高寿命化を図ることを見出しつつある。

すなわち、本発明の第1は、耐火性無機担体に、酸化パラジウムと、パラジウムおよびランタンの複合酸化物とを担持した触媒であって、該触媒中

のパラジウムに対するランタンの原子比が0.01~0.4であることを特徴とする高温用燃焼触媒に関する。

本発明の第2は、耐火性無機担体に、パラジウム成分を担持する際または担持した後に、焼成により酸化ランタンを生成するランタン化合物を担持し、これを酸化雰囲気下800℃~900℃の高温で焼成することを特徴とする高温用燃焼触媒の製造法に関する。

(作用)

担持貴金属触媒を高温で使用すると、触媒中の貴金属は、熱によりブラウン運動しながらエネルギー的により安定な方向に移動し、その結果凝聚して大きな粒子に成長するシンタリング現象を起こす。触媒の活性低下はこのシンタリング現象により起こるといわれている。

触媒成分の耐熱性向上のためMg、Ba、Zrなどの化合物を添加した場合には、第2図に示したように、担体上の活性成分(Pd)の表面に上記元素の酸化物が被覆してPdの凝聚を抑制する

と考えられている。

本発明における高温用燃焼触媒の表面は、第1図に示したように、担体上の触媒成分である酸化パラジウム(PdO)の周りまたはその表面上にパラジウムとランタンの複合酸化物(La_xPd_yO_z；La_xPdO_y、La_xPdO_y)が存在してPdOを安定化し、高温域におけるPdOの移動および分解を抑えるものと考えられる。この場合のPdOの分解温度は、50℃以上も高温側に移行することが、DTA-TG分析および高温X線回折により確認された。これら複合酸化物が形成されないときには、PdOの分解温度は870~880℃程度であり、PdOの大気圧下での通常の分解温度(870℃)とほぼ同じであり、PdOの熱安定性改善の効果は見られない。

また本発明においては、触媒の高温耐熱性を達成するために、上記複合酸化物の存在に加え、触媒成分がPdOの形態をなす必要がある。触媒の活性化のためには、触媒調製の過程で還元処理を施してパラジウム成分をPdの形態として担持す

るのが有利な場合もあるが、触媒が酸化雰囲気下800℃以上の温度に長時間曝されるような条件下では、触媒寿命の点からはPd成分がPdの形態では不利であることがわかった。この理由は、最初にパラジウム成分をPdの形態で担持すると、Pdの凝集エネルギーがPdOの形態で担持した場合に比較して大きいため、粒成長が促進され、上記条件下では、隣接したPd粒子同士が凝集しながら酸化されるためと推定される。Pd系触媒の熱劣化は主として、Pd成分の粒成長に伴う活性点の減少によるものと考えられるので、触媒の熱劣化を抑えるためには、Pd成分をPdOの形態で担持しておくことが有利となる。またPd系触媒中に上記複合酸化物が存在すると自己振動反応の抑制にも効果があり、これによる触媒劣化の防止を図ることもできるという利点もある。

本発明に用いられるランタン化合物は、焼成により酸化ランタンを生成する化合物であり、焼成により触媒成分であるパラジウムとランタンの複合酸化物を形成する。その使用量は、触媒中のバ

ラジウムに対するランタンの原子比が0.01～0.4の範囲となるように用いられる。複合酸化物自身にもある程度燃焼活性を有するので、触媒中に比較的多く存在しても触媒活性の低下は小さいが、上記原子比が0.4を超えると、ランタン化合物を過剰に存在するため酸化ランタンを生成し、触媒の活性低下が生じる。また上記原子比が0.01未満では本発明の効果が得られない。

また本発明においては、触媒の焼成温度は800～900℃とされる。上記複合酸化物が生成する温度は、800～1000℃であるが、触媒の焼成温度はPdOの分解温度以下とすることが必要である。PdOの分解温度を超えるとPdが生成し、上述した理由で触媒の熱劣化を促進することになる。また触媒調製の過程で還元処理を行うと上記複合酸化物の形成が妨げられる。

本発明に用いられる耐火性無機担体としては、酸化アルミニウムが主として用いられる。高比表面積かつ高温耐熱性に優れたアルミナを生成するもの、例えばベーマイト系アルミナ原料を用い

るのが好ましい。またアルミナ原料にあらかじめランタン、セリウム、バリウム、マグネシウムなどの希土類元素またはアルカリ土類元素の化合物を添加してアルミナ担体の熱安定性を高めておくことがより好ましい。該アルミナの他、コージュライト、ムライトなども用いることができ、カオウールなどのセラミックスファイバーも耐火性無機担体として有効である。

本発明の高温用燃焼触媒を実際に使用する場合には、粒状、球状、円柱状、ハニカム状、板状、中空円柱状などの形に成型して用いるが、このような形に成型したセラミックス体に本発明の触媒をコーティングして使用してもよい。また織維状、フォーム状のセラミックまたは金属成形体に本発明の触媒をコーティングして使用することもできる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。
実施例1

比表面積が210m²/g (550℃ - 2時間焼

成時)で、平均粒径が3.0μmであるベーマイトゲル500gに、硝酸ランタン6水塩(La(NO₃)₃・6H₂O)を、ベーマイトゲル中のAl₂O₃に対するLa₂O₃が3.0モル%となる比率で添加し、さらに水を加えて水分70重量%の条件で大気中で30分間混合し、その後120℃で24時間乾燥した。得られた乾燥物を電気炉で900℃で4時間焼成してLa-Al₂O₃担体を得た。この担体の比表面積は104m²/g、全細孔容積は0.566m²/gであった。

上記しLa-Al₂O₃担体をポールミルを用いて、湿式で24時間以上粉碎し、平均粒径を2.0μm以下とした後、さらに水を加えて水分75重量%の条件で混合してスラリとした。このスラリをコージュライト質のハニカム状担体基材(200cell/in²)にウオッシュコート(担体のコート量は90g/L)し、120℃で8時間乾燥した後、電気炉で900℃、4時間焼成した。

この担体付ハニカムを、硝酸ランタン-硝酸パラジウムの混合水溶液に含浸してパラジウムおよ

びランタンを担持し、120℃で4時間乾燥し、その後電気炉で800℃で2時間焼成することによりモノリス触媒を得た。この触媒のパラジウム担持量は7g/l、La/Pdの原子比は0.2/1.0であった。本触媒のX線回折図を第3図に示したが、PdOの回折ピークの他にLa₂PdO₄またはLa₃PdO₄の回折ピークが認められた。

比較例1

実施例1において、硝酸ランタンー硝酸パラジウムの混合水溶液の代わりに硝酸パラジウム単独の水溶液を用いた他は実施例1と同様にしてモノリス触媒を得た。X線回折によっては、得られた触媒中にはLaとPdとの複合酸化物は見出せなかつた。

比較例2

実施例1において、触媒の焼成温度を950℃とした他は実施例1と同様にしてモノリス触媒を得た。X線回折によっては、得られた触媒中にはLaとPdとの複合酸化物は見出せなかつた。

浸工程の後の触媒の焼成温度を950℃とした他は実施例2と同様にしてモノリス触媒を得た。X線回折によっては、本触媒中にはLaとPdとの複合酸化物は見出せなかつた。

実施例3

比表面積が210m²/g(550℃-2時間焼成時)で、平均粒径が3.0μmであるベーマイトゲルをポールミルを用いて湿式で24時間以上粉碎し、平均粒径を2.0μm以下とした後、さらに水を加えて水分75重量%の条件で混合してスラリとした。このスラリをコージェライト質のハニカム状担体基材(200cell/in²)にウオッシュコート(担体のコート量は90g/l)し、120℃で8時間乾燥した後、電気炉で900℃、4時間焼成した。

この担体付ハニカムを、硝酸ランタンー硝酸パラジウムの混合水溶液に含浸し、120℃で4時間乾燥した後、電気炉で800℃で2時間焼成してモノリス触媒を得た。この触媒のパラジウム担持量は7g/l、ランタン担持量はパラジウムに

比較例3

実施例1において、触媒の焼成温度を700℃とした他は実施例1と同様にしてモノリス触媒を得た。X線回折によっては、得られた触媒中にはLaとPdとの複合酸化物は見出せなかつた。

実施例2

実施例1と同様にして担体付ハニカムを調製した。次いで、硝酸パラジウムの水溶液に含浸し、120℃で4時間の乾燥過程を経た後、電気炉で500℃で2時間の焼成を行い、パラジウムを7g/l担持したモノリス触媒を得た。さらに、この触媒を硝酸ランタンの水溶液に含浸し、120℃で4時間の乾燥を行い、電気炉で850℃で2時間の焼成過程を経ることによりランタンをパラジウムに対してLa/Pd=0.2/1.0となるよう担持したモノリス触媒を得た。本触媒中には、X線回折により、La₂PdO₄またはLa₃PdO₄の存在が認められた。

比較例4

実施例2において、硝酸ランタン水溶液への含

対してLa/Pd=0.3/1.0となるモノリス触媒を得た。本触媒中にはX線回折により、La₂PdO₄またはLa₃PdO₄が存在することが認められた。

比較例5

実施例3において、硝酸ランタンー硝酸パラジウムの混合水溶液の代わりに硝酸パラジウムのみの水溶液を用いた他は実施例3と同様にしてモノリス触媒を得た。X線回折によっては、本触媒中にはLaとPdとの複合酸化物は見出せなかつた。

実施例4

実施例1と同様にして、パラジウム担持量は7g/l、La/Pdの原子比が0.01/1.0の触媒を得た。本触媒中にはX線回折により、La₂PdO₄またはLa₃PdO₄が存在することが認められた。

実施例5

実施例1と同様にして、パラジウム担持量は7g/l、La/Pdの原子比が0.1/1.0の触媒を得た。本触媒中にはX線回折により、La₂PdO₄

dO_4 または $\text{La}_x \text{PdO}_y$ が存在することが認められた。

実施例 6

実施例 1 と同様にして、パラジウム担持量は 7 g/l、 La/Pd の原子比が 0.4/1.0 の触媒を得た。本触媒中には X 線回折により、 $\text{La}_x \text{PdO}_y$ または $\text{La}_x \text{PdO}_z$ が存在することが認められた。

比較例 6

実施例 1 と同様にして、パラジウム担持量は 7 g/l、 La/Pd の原子比が 0.5/1.0 の触媒を得た。本触媒中には X 線回折により、 $\text{La}_x \text{PdO}_y$ あるいは $\text{La}_x \text{PdO}_z$ が存在することが認められた。

<試験例>

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 の触媒の高温耐久性を評価するため常圧固定床管型流通式反応装置を用いて下記に示す条件でプロパンの燃焼試験を行った。触媒の高温耐久性の評価は、触媒を空気流（空間速度 30,000 h⁻¹）中に 900

℃で 1000 時間保持した後のプロパンの燃焼活性で評価した。その結果を第 1 表に示した。

触媒：直径 20、長さ 20 mm のハニカム形
状触媒 (200 cell/in²)

反応管：内径 20 mm 石英ガラス管

ガス組成：C₃H₈ 1500 ppm

空気ベース

空間速度：30,000 h⁻¹

燃焼試験開始前には、触媒を反応管中で空気を空間速度 30,000 h⁻¹ で流通しながら 200 ℃で 2 時間保持し、エージングを行った。

第 1 表における T₅₀ は、プロパン燃焼率 50 % 時の触媒層入口温度であり、T₉₀ は、プロパン燃焼率 90 % 時の触媒層入口温度である。

以下余白

第 1 表

	T ₅₀ (℃)	T ₉₀ (℃)
実施例 1	370	454
実施例 2	382	465
実施例 3	410	474
実施例 4	393	540
実施例 5	366	447
実施例 6	404	531
比較例 1	451	595
比較例 2	472	631
比較例 3	422	555
比較例 4	485	628
比較例 5	484	610
比較例 6	440	580

第 1 表から、本発明になる触媒は、空気流中 900 ℃ に 1000 時間曝された後でも高いプロパン燃焼活性を維持し、優れた高温耐久性を有することがわかる。

また第 4 図は、触媒を空気流中 900 ℃ に 100 時間曝した後の T₉₀ (プロパン燃焼率 90 % 時の触媒層入口温度) を、触媒の La/Pd 原子比に対してプロットした図である。この図から、触媒の La/Pd 原子比は、0.01/1.0 ~ 0.4/1.0 の範囲が適切であることがわかる。

[発明の効果]

本発明によれば、酸化マグネシウム (MgO) による担持 Pd 触媒における Pd の凝集抑制効果を模式的に示す図、第 3 図は、実施例 1 で得た触媒の

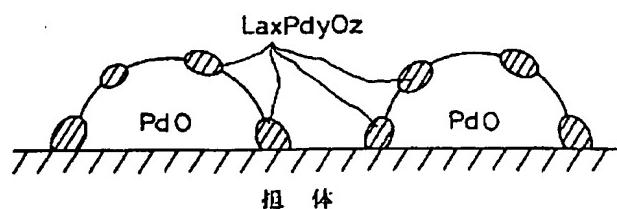
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の高温用燃焼触媒表面の模式図、第 2 図は、酸化マグネシウム (MgO) による担持 Pd 触媒における Pd の凝集抑制効果を模式的に示す図、第 3 図は、実施例 1 で得た触媒の

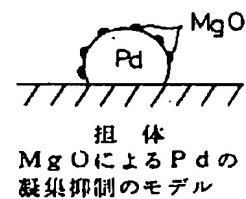
X線回折図、第4図は、触媒を空気流中900℃に100時間曝した後のプロパン燃焼率90%時の触媒層入口温度(T_{90})と触媒のLa/Pd原子比の関係を示した図である。

出願人 パブコック日立株式会社
代理人 弁理士 川北武長

第1図

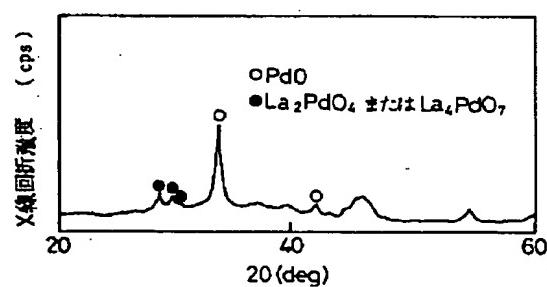


第2図



担体
 MgO によるPdの
凝集抑制のモデル

第3図



第4図

